# Ueber das Chrysen und seine Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 19. Juni 1891

VON

**Richard Abegg**

aus Danzig.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. jur. W. Abegg.
- Dr. phil. G. Noah.
- Cand phil. W. Michels.

BERLIN.

BUCHDRUCKEREI VON GUSTAV SCHADE (OTTO FRANCKE).

LINIENSTRASSE 158.

Seinen geliebten Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Das Chrysen wurde zuerst von Laurent in den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers entdeckt und in der Folge von vielen Forschern in einer Reihe von pyrogenen Reactionsproducten wiedergefunden[1]).

Seine von Laurent falsch angenommene Formel berichtigte Galletly in $C_{18}H_{12}$[2]), welche dann durch mehrere Dampfdichtebestimmungen[3]) bestätigt wurde.

Die Constitution dieses schon lange als ein Glied der um $C_4H_2$ ansteigenden Reihe Benzol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren erkannten Kohlenwasserstoffes ist durch die Synthesen von Graebe und Bungener[4]), welche Chrysen durch Ueberhitzen von Benzylnaphtylmethan erhielten, und von Krämer[5]), den die Condensation von Cumaron mit Naphtalin zum gleichen Ziele führte, jedenfalls soweit klargelegt, dass es als ein Phenanthren aufzufassen ist, in wel-

---

[1]) Pelletier, Walter, Annalen 48, 345. Graebe, Ber. der chem. Ges. 7, 48. Liebermann, Burg, Ber. 11, 723. Adler, Ber. 12, 1891. Claus u. Ruckert, Ber. 8, 37.

[2]) Galletly, Jahresber. 1864, 532.

[3]) V. u. C. Meyer, Ber. 11, 2259. Knecht, Ber. 10, 2075.

[4]) Graebe und Bungener, Ber. 12, 1078.

[5]) Krämer, Ber. 23, 84.

chem statt eines Benzolkernes ein Naphtalincomplex enthalten ist, dessen Bindestellen jedoch noch nicht zu ermitteln sind. Zu demselben Resultat gelangten Bamberger[6]) und seine Schüler auf dem Wege des Abbaus des Chrysens vermittelst Oxydation. Auch das Verhalten des Chrysochinons, von welchem weiter unten die Rede sein wird, spricht für eine derartige Auffassung der Constitution.

Das Chrysen verdankt seinen Namen einer aus dem Steinkohlentheer stammenden, ihm hartnäckig anhaftenden, gelbfärbenden Substanz, nach deren Entfernung es zuerst Liebermann[7]) gelang, ein völlig weisses, ganz reines Chrysen zu erhalten. In dieser Gestalt stellt es schön violett fluorescirende, nur in heissem Benzol und Eisessig nennenswerth lösliche Krystallblättchen dar, welche dem rhombischen System angehören.

Charakterisirt ist es durch den hohen Schmelzpunkt, 250° (Liebermann), durch eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung[8]), welche in benzolischer Lösung beider Componenten entsteht, und durch seine Verbindung mit Dinitroanthrachinon, welche als solche erst von Schmidt[9]) erkannt wurde, nachdem sie vorher als Nitroanthracen angesehen worden war.

---

[6]) Bamberger u. Kranzfeld, Ber. 18, 1231. Bamberger u. Burgdorf, Ber. 23, 2433.

[7]) Liebermann, Annalen 158, 299.

[8]) Galletly, a. a. O.

[9]) Schmidt, Ber. 7, 201.

## Additionsproducte des Chrysens.

Die Addition von Wasserstoff an das Chrysen wurde nach früheren Versuchen von Liebermann[10]) und Schmidt[11]) für unausführbar gehalten, doch gelang es dem ersteren[12]) in neuester Zeit, durch energische Angriffe das Ziel zu erreichen. Durch 16stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,7) und viel rothem Phosphor entstanden aus dem Chrysen zwei Hydrirungsstufen:

**Hekkaidekahydrochrysen $C_{18}H_{28}$**

ist ein dickflüssiges, fluorescirendes Oel vom Siedepunkt 360°, löslich in Aether;

**Oktokaidekahydrochrysen $C_{18}H_{30}$**

stellt einen bei 115° schmelzenden, bei 353° siedenden, weissen, krystallisirenden Körper vor, welcher in heissem Alkohol gut, in kaltem wenig löslich ist.

Ihre Trennung gelingt durch Aufstreichen auf Thon, von dem der erstere aufgesaugt und durch Aether — nach Abheben des festen Products — ausgezogen wird.

## Substitutionsproducte des Chrysens.

Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend auf Chrysen ein; die so erhaltenen Körper

---

[10]) Liebermann, Annalen 158, 299.
[11]) Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2], 9, 250 und 270.
[12]) Liebermann u. Spiegel, Ber. 22, 135.

besitzen sämmtlich sehr hohe Schmelzpunkte und sind fast durchweg für Lösungsmittel sehr schwer zugänglich.

**Dichlorchrysen**[13]) $C_{18} H_{10} Cl_2$.

Während Chlor in der Kälte nicht einwirkt, verwandelt es bei 100° das Chrysen in Dichlorchrysen, einen in Nadeln krystallisirenden und sublimirenden Körper vom Schmelzpunkt 267°.

**Trichlorchrysen** $C_{18} H_9 Cl_3$.

Durch Erhitzen auf 160—170° liefert das Chrysen mit Chlor ein Trichlorchrysen, welches in weissen Nadeln sublimirt, noch schwerer löslich ist, wie das vorhergehende, und erst oberhalb 300° schmilzt.

**Dekachlorchrysen** $C_{18} H_2 Cl_{10}$.

Liebermann[14]) erhielt durch Erhitzen von Chrysochinon mit Phosphoroxy- und -pentachlorid auf 200° neben anderen Producten sogar ein zehnfach chlorirtes Chrysen, welches ein gelbrothes, sehr schwer lösliches Harz vorstellt.

**Dibromchrysen**[15]) $C_{18} H_{10} Br_2$

ist das einzige definirte Product der Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff. Es entsteht durch Behandeln von Chrysen mit Brom in Schwefelkohlenstoff und stellt glänzende, bei 273° schmelzende Nadeln

---

[13]) Schmidt, Journ. f. pr. Chemie [2], 9, 270 ff.
[14]) Liebermann, Annalen 158, 313.
[15]) Schmidt, Journ. f. pr. Chemie [2], 9, 270 ff.

(aus Benzol) dar. Es sublimirt unzersetzt, bildet mit alkoholischem Kali bei 180° Chrysen zurück. Durch Chromsäure wird es in Chrysochinon verwandelt.

Bei der directen Einwirkung von Brom auf Chrysen glaubt Schmidt ein Gemisch von Tetra- und Pentabromchrysen erhalten zu haben.

### Nitrochrysen $C_{18}H_{11}NO_2$.

Mononitrochrysen erhielt Liebermann aus gelbem Chrysen durch Kochen mit Alkohol und wenig Salpetersäure (1,4), eine Methode, welcher das weisse Chrysen nicht zugänglich ist. Dieses nitrirte Schmidt durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salpetersäure 1,25. Da das so erhaltene Product geringe Krystallisationsfähigkeit besitzt, die es erst durch Sublimation erhält, so schlagen Bamberger und Burgdorf[16]) vor, mit Eisessig verriebenes Chrysen einige Stunden mit wenig Salpetersäure 1,415 zu erwärmen und das so entstandene Product durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Am schnellsten kommt man jedoch, meiner Erfahrung nach, zum Ziele, wenn man die Nitrirung genau nach Schmidt ausführt, was selbst bei Anwendung von 50 gr Chrysen kaum eine Stunde erfordert, und dann das Product aus Nitrobenzol umkrystallisirt, in welchem es in der Hitze fast unbegrenzt löslich ist und beim Erkalten einen consistenten Krystallbrei liefert, dem man durch Thon oder Absaugen die

---

[16]) Bamberger und Burgdorf, Ber. 23, 2444.

Mutterlauge entzieht. Da ich von dieser Verbindung aus weitere Chrysenderivate dargestellt, so habe ich ihre Darstellung etwas ausführlicher beschrieben[17]).

**Dinitrochrysen $C_{18}H_{10}(NO_2)_2$**

erhielt Schmidt aus Chrysen durch Erhitzen mit Salpetersäure 1,3, Sublimiren des Reactionsproductes und Umkrystallisiren aus Benzol in feinen gelben, oberhalb 300° schmelzenden Nadeln.

**Tetranitrochrysen $C_{18}H_8(NO_2)_4$**

stellte Liebermann durch Auflösen von Chrysen in rauchender Salpetersäure dar. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildete es gelbe, nicht sublimirbare Nadeln, die beim Erhitzen heftig verpufften.

**Tribromdinitrochrysen $C_{18}H_7Br_3(NO_2)_2$.**

Durch Einwirkung von Brom erhielt Adler[18]) aus dem vorigen ein Tribromdinitrochrysen in gelben, ziemlich gut in heissem Alkohol löslichen Nadeln.

## Oxydationsproducte des Chrysens.

Das wichtigste Oxydationsproduct ist das Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$, welches für die Erforschung des Chrysens eine besondere Bedeutung hat, indem die Frage, ob es ein Ortho- oder Parachinon sei, gleichbedeutend ist mit derjenigen, ob dem Chrysen ein

---

[17]) Abegg, Ber. 23, 792.
[18]) Adler, Ber. 12, 1894.

dem Phenanthren oder Anthracen analoger Bauplan zu Grunde liegt. Die Erforschung des Chrysochinons hat unzweifelhaft im Sinne ersterer Auffassung entschieden:

Es giebt die den Orthochinonen eigene Bamberger'sche Farbreaction mit Kali[19]), es liefert die ebenfalls nur solchen Chinonen zukommenden Condensationen mit Orthodiaminen, wie mit Aldehyden und Ammoniak. Liebermann und Witt[20]) haben die Condensationen ersterer Art mit o-Toluylendiamin und o-Naphtylendiamin ausgeführt und sind zu den erwarteten Verbindungen gelangt. Japp und Streatfield[21]) gelang mit Benzaldehyd und Ammoniak eine Condensation letzterer Art.

Das Chrysochinon gewinnt man[22]), indem man mit Eisessig verriebenes Chrysen mit Chromsäure versetzt, in schön orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 235° (Schmidt). Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit kornblumenblauer Farbe gelöst, die schon geringe Spuren des Chinons hervorrufen. Durch Wasser wird es unverändert ausgefällt. Mit Zinkstaub destillirt liefert es Chrysen zurück.

Unter Vermittlung von Alkohol löst es sich in wässriger Alkalibisulfitlösung, fällt jedoch bei Entfernung des Ueberschusses von Bisulfit wieder aus. Mit $SO_2$ bildet es ein leicht oxydirbares Hydrochinon.

---

[19]) Bamberger, Ber. 18, 865.
[20]) Liebermann und Witt, Ber. 20, 2443.
[21]) Japp und Streatfield, Soc. 41, 157.
[22]) Liebermann, Annal. 158, 309.

Die Angaben von Graebe[23]) und Schmidt[24]), dass Chrysochinon mit Natronkalk destillirt ein Phenylnaphtalin ergeben habe, werden neuerdings von Bamberger[25]) in Zweifel gezogen.

## Substitutionsproducte des Chrysochinons.

**Dichlorchrysochinon $C_{18} H_8 Cl_2 O_2$**

erhielt Liebermann neben Dekachlorchrysen aus dem Chinon mit $P Cl_5$ und $PO Cl_3$; ein

**Dibromchrysochinon $C_{18} H_8 Br_2 O_2$**

beschreibt Adler, der es durch Uebergiessen des Chinons mit Brom erlangte.

**Mononitrochrysochinon $C_{18} H_9 O_2 NO_2$**

entsteht nach Bamberger und Burgdorf aus Mononitrochrysen auf demselben Wege, wie aus dem Chrysen das Chrysochinon. Den gleichen Körper erhielt ich nach einer andern, unerwarteten Reaction, wie ich weiter unten darlegen werde.

**Di- und Tetranitrochrysochinon**
**$C_{18} H_8 O_2 (NO_2)_2$ und $C_{18} H_6 O_2 (NO_2)_4$.**

Durch Salpetersäure 1,4 gelangte Adler zu einem Dinitrochrysochinon und Liebermann stellte durch

---

[23]) Graebe, Ber. 6, 66; 7, 782.
[24]) Schmidt, Journ. f. pr. Chemie [2] 9, 285.
[25]) Bamberger und Burgdorf, Ber. 23, 2437.

Auflösen in rauchender Salpetersäure ein Tetranitrochrysochinon dar.

Auch das in regulären Oktaëdern krystallisirende Baryumsalz der Chrysochinondisulfosäure wurde von Adler dargestellt.

Durch directe Substitution scheinen sich, wie die oben angeführten Verbindungen beweisen, nur mindestens doppelt substituirte Producte zu bilden, während ein einfach substituirtes Chinon nur durch Oxydation des monosubstituirten Chrysens erhalten werden konnte.

## Abbauproducte des Chrysens.

Die Kenntniss der oben bezeichneten Verbindungen verdanken wir den Arbeiten Bamberger's und seiner Schüler[26]).

Vom Chrysochinon ausgehend erhält man unter dem Einfluss von Alkalien die

**Chrysoglycolsäure,**

entsprechend der Gleichung:

$$C_{16}H_{10}\begin{cases}CO\\ |\\ CO\end{cases} + H_2O = C_{16}H_{10} > C(OH)COOH,$$

durch Oxydation derselben mittelst Chromsäure entsteht das

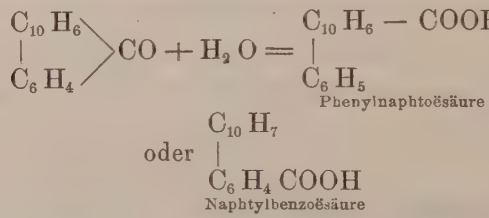
---

[26]) Bamberger und Kranzfeld, Ber. 18, 1931. Bamberger und Burgdorf, Ber. 23, 2433.

**Chrysoketon $C_{16}H_{10}>CO$,**

welches sich auch bei der Destillation von Chrysochinon mit Bleioxyd bildet.

Es handelte sich nun darum, die zwischen dem Phenyl- und Naphtylrest stehende Carbonylgruppe auf der einen oder anderen Seite loszulösen, was durch Einwirkung schmelzenden Kalis gelang. Die Gleichung:




lässt zwei isomere Säuren erwarten, von denen die eine bei der Anwendung wässrigen, die andere bei der alkoholischen Kalis entstand.

Nur die erstere

**Chrysensäure $C_{16}H_{11}COOH$**

ist jedoch bis jetzt näher untersucht worden; welche der beiden Constitutionen ihr zukommt, ist noch unentschieden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Wasserentziehung wieder in das Keton übergeführt.

Durch Reduction geht das Chrysoketon in den secundären

**Chrysofluorenalkohol $C_{16}H_{10}>CH\,OH$**

und dieser in das

**Chrysofluoren $C_{16}H_{10}=CH_2$**

über.

# Experimenteller Theil.

Eine Lücke in der Reihe dieser Derivate bildet der Mangel jeglicher Amidoverbindung, was um so auffallender erscheint, als eine Reihe von Nitroverbindungen vorliegt.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrath Professor Dr. A. W. v. Hofmann habe ich es daher unternommen, das Nitrochrysen zu reduciren und im Anschluss daran eine Reihe neuer Chrysenderivate darzustellen.

### Amidochrysen $C_{18}H_{11}NH_2$.

Die Reduction des auf oben beschriebene Weise erhaltenen Nitrochrysens gelang mir durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1,7 unter Zusatz von rothem Phosphor[1]). Nach wenigen Minuten war die rothe Farbe des Nitrochrysens verschwunden und hatte einer hellgrauen Platz gemacht. Es war das Jodhydrat einer Basis entstanden, welches sich nicht in Wasser, wohl aber gut in Alkohol mit tiefvioletter Farbe löste, und auf Zusatz von alkoholischem Kali

[1]) Vgl. Abegg, Ber. 23, 792.

zur concentrirten heissen Lösung in reichlicher Menge beim Erkalten gelbbraune Krystalle der gewünschten Amidoverbindung abschied, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff constant bei 201—203° schmolz.

0,1496 gr gaben 0,4876 $CO_2$ und 0,0770 $H_2O$
0,2212 gr gaben 10,25 ccm N bei 15° und 751,5 mm.

| | Ber. für $C_{18}H_{13}N$ | | Gefunden I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | 216 | 88,89 | 88,89 | — |
| $H_{13}$ | 13 | 5,35 | 5,72 | — |
| N | 14 | 5,76 | — | 5,38 |
| | 243 | 100,00 | | |

Sämmtliche Salze sind in Wasser und allen organischen Solventien absolut unlöslich, nur Alkohol löst sie spärlich in der Hitze auf.

Ein Chloroplatinat liefert die Base, wenn man eine möglichst kalt gehaltene, gesättigte alkoholische Lösung mit alkoholischem Platinchlorid versetzt. Es fällt alsdann als ein krystallinisches gelbes Pulver aus. In der Wärme oxydirt es sich sehr leicht unter Grünfärbung.

0,2274 gr hinterliessen 0,0490 gr Pt = 21,55 %
ber. aus $(C_{18}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ : Pt = 21,67 %.

Zur Analyse des Chlorhydrats wurde ich auf folgende Weise veranlasst. In der Absicht, durch Einwirkung von Phosgengas auf Amidochrysen einen substituirten Harnstoff zu erhalten, versetzte ich eine Toluollösung der Base mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis und gab dazu einen Ueberschuss

von Phosgengas in Toluollösung. Unter heftiger Zersetzung des Chlorkohlenoxyds schied sich aus der Lösung ein Körper ab, der nach dem Waschen mit Wasser sich nur in Alhohol mit rothvioletter Farbe löslich erwies und sich daraus in braunen, unscheinbaren Krystallen abschied, die erst oberhalb 320° schmolzen.

Die Analysen zeigten jedoch, dass statt des erwarteten Harnstoffs sich in Folge der entbundenen Salzsäure das Amidochrysenchlorhydrat gebildet hatte:

0,1945 gr gaben 0,5555 $CO_2$ und 0,0884 $H_2O$
0,1875 gr gaben 0,5320 $CO_2$
0,2192 gr gaben 9,6 ccm N bei 20° und 762 mm.

| Ber. aus $C_{18}H_{14}NCl$ | | | Gefund. I | II | III |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | 216 | 77,28 | 77,89 | 77,38 | — |
| $H_{14}$ | 14 | 5,01 | 5,05 | — | — |
| N | 14 | 5,01 | — | — | 5,16 |
| Cl | 35,5 | 12,70 | — | — | — |
| | 279,5 | 100,00 | | | |

Bamberger und Burgdorf[2]) reducirten das Nitrochrysen in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure und gelangten ebenfalls zu einem Amidochrysen, für welches sie den Schmelzpunkt 199° angeben. Das nach ihrer Vorschrift von mir dargestellte Product erwies sich jedoch, wie nicht anders zu erwarten stand, hinsichtlich des Schmelzpunktes, der Löslichkeit, mit dem meinigen absolut identisch, wovon ich mich zum Ueberfluss noch durch die Gleichheit der weiter

[2]) Bamberger und Burgdorf, Ber. 23, 2445; ibid. 1006.

únten zu beschreibenden Acetylverbindungen überzeugte: Die geringe Differenz der Schmelzpunkte erklärt sich wahrscheinlich aus der Verschiedenheit der Thermometer.

Somit dürfte der Satz: „Amidochrysen ist vor uns noch nicht erhalten worden," nicht zutreffen.

Um die Nomenclatur der in Folgendem beschriebenen Derivate zu vereinfachen, schlage ich vor, den Rest $C_{18}H_{11}$ mit „Chrysyl" zu bezeichnen, wonach für das Amidochrysen der Name „Chrysylamin" gegeben wäre.

Auf den neuen Bahnen, die Herr Geh.-Rath Professor A. W. v. Hofmann durch seine Forschungen der Chemie erschlossen hat, gelangt man von den primären Aminen zu einer endlosen Reihe interessanter Derivate.

Vom Chrysylamin ausgehend, kann man so eine grosse Zahl von Verbindungen darstellen, deren einige ich, da sie bisher noch nicht bekannt waren, etwas ausführlicher beschreiben werde.

## Acidylirte Chrysylamine

erhält man durch Einwirkung von Säurechloriden[3]) auf Chrysylamin. So entsteht aus Acetylchlorid ein Chrysylacetamid, welches weiter unten besprochen werden soll.

---

[3]) Schotten, Ber. 15, 1947.
Ders., Ber. 16, 647.
Ders., Ber. 17, 2545.
Ders., Ber. 21, 2538.

Benzoylchlorid liefert beim Schütteln mit in verdünnter wässeriger Natronlauge suspendirtem Chrysylamin

**Benzoylamidochrysen $C_{18}H_{11}COC_6H_5NH$.**

Es stellt einen gelbbraunen, nadelförmig krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 248° dar, der in der Kälte in Benzol, Toluol und den höheren Homologen wenig, in der Wärme entsprechend dem Siedepunkte des Lösungsmittels reichlicher löslich ist. Zur Analyse wurde der Körper aus Cumol umkrystallisirt:

0,2110 gr gaben 0,6653 gr $CO_2$ und 0,1000 $H_2O$
0,2082 gr gaben 7,5 ccm N bei 0° und 759 mm.

| | Ber. für $C_{25}H_{17}NO$ | | Gef. I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_{25}$ | 300 | 86,45 | 86,00 | — |
| $H_{17}$ | 17 | 4,90 | 5,27 | — |
| N | 14 | 4,04 | — | 4,47 |
| O | 16 | 4,61 | | |
| | 347 | 100,00 | | |

**Chrysylurethan $C_{18}H_{11}NHCOOC_2H_5$.**

In genau derselben Weise wurde die Reaction mit dem Chlorid der Aethylkohlensäure, dem Chlorkohlensäureäther ausgeführt. Sie lieferte glatt das erwartete substituirte Urethan der Formel

$$C_{18}H_{11}NHCOOC_2H_5,$$

einen weissen, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 214° schmelzenden Körper von ähnlichen Lösungsverhältnissen, wie das Benzoylderivat.

Die Analysen ergaben:

0,2365 gr gaben 0,6905 gr $CO_2$ und 0,1225 gr $H_2O$.
0,2030 gr gaben 8,5 ccm N bei 16,5° und 770 mm.

| Ber. für $C_{21}H_{17}NO_2$ | | | Gef. I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_{21}$ | 252 | 80,00 | 79,63 | — |
| $H_{17}$ | 17 | 5,40 | 5,76 | — |
| N | 14 | 4,45 | — | 4,95 |
| $O_2$ | 32 | 10,15 | — | — |
| | 315 | 100,00 | | |

Ein Versuch, aus dem Urethan durch Alkoholabspaltung vermittelst Phosphorsäureanhydrid das Isocyanat zu gewinnen, war vergeblich, indem beim Schmelzen sofort Verkohlung eintrat.

Die Einwirkung von Phosgengas in Toluollösung auf in Natronlauge vertheiltes Chrysylamin lieferte einen grauen Körper, der erst oberhalb 280° schmilzt und sämmtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unzugänglich ist, so dass er nur in der ursprünglichen Form analysirt werden konnte. Trotzdem Unlöslichkeit, Bildungsverhältnisse und Schwerschmelzbarkeit den Körper als Dichrysylharnstoff zu charakterisiren scheinen, deuten doch die Analysenergebnisse eher auf ein Isocyanat hin, welches nach folgender Gleichung entstanden wäre:

$$C_{18}H_{11}NH_2 + COCl_2 = C_{18}H_{11}NCO + 2HCl$$

0,2550 gr gaben 0,7907 gr $CO_2$ und 0,1130 $H_2O$
0,2325 gr gaben 0,7178 gr $CO_2$ und 0,1030 $H_2O$.

| Ber. für $C_{37}H_{24}N_2O$ | | | aus $C_{19}H_{11}NO$ | | Gef. | I | II |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{37}$ | 444 | 86,72 | $C_{19}$ | 228 | 84,76 | 84,57 | 84,20 |
| $H_{24}$ | 24 | 4,69 | $H_{11}$ | 11 | 4,10 | 4,93 | 4,92 |
| $N_2$ | 28 | 5,46 | N | 14 | 5,21 | — | — |
| O | 16 | 3,13 | O | 16 | 5,93 | — | — |
| | 512 | 100,00 | | 269 | 100,00 | | |

Um zu entscheiden, ob das Isocyanat oder der Harnstoff vorliege, wurde der Körper mit alkoholischem Ammoniak 10 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt; der Harnstoff würde, wenn überhaupt eine Reaction stattfände, Chrysylamin liefern, während das Isocyanat sich mit Ammoniak zu einem Monochrysylharnstoff combiniren würde. Der Versuch ergab, dass eine Einwirkung nicht stattgefunden habe.

**Chrysylacetamid $C_{18}H_{11}NH\,COCH_3$.**

Die Acetylirung des Chrysylamins gelingt durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Amin, wobei sich jedoch die Hälfte desselben als Chlorhydrat der Reaction entzieht. Zweckmässiger kommt man daher durch Anwendung von Essigsäureanhydrid zum Ziel.

Man übergiesst Chrysylamin mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (je 1 Mol.), welchem man zur Vergrösserung des Volums soviel Eisessig zusetzt, dass das Reactionsgemisch einen dünnen Brei vorstellt. Nach einmaligem Aufkochen desselben ist die Acetylirung vollendet, indem ein grünlich-grauer Körper entstanden ist. Derselbe krystallisirt aus siedendem Eisessig oder Amylalkohol in feinen, grün-

lichen Nadeln vom Schmelzpunkt 285°. In Alkohol löst er sich wenig. Die Analysen ergaben, dass das erwartete Chrysylacetamid vorlag.

0,2532 gr gaben 0,7815 $CO_2$ und 0,1260 $H_2O$
0,2063 gr gaben 9,2 cm N bei 15,5° u. 780 mm.

| | Ber. aus $C_{20}H_{15}NO$ | | Gef. I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 240 | 84,21 | 84,18 | — |
| $H_{15}$ | 15 | 5,26 | 5,54 | — |
| N | 14 | 4,91 | — | 5,37 |
| O | 16 | 5,62 | — | — |
| | 285 | 100,00 | | |

**Chrysyldiacetamid $C_{18}H_{11}N(C_2H_3O)_2$.**

Wendet man zur Acetylirung statt des mit Eisessig verdünnten Acetanhydrids nur einen Ueberschuss des letzteren an und kocht das Amin darin, bis es gelöst ist, so krystallisirt bei geeigneter Concentration nach dem Erkalten ein dem vorigen äusserlich ganz ähnlicher Körper, jedoch vom Schmelzpunkt 206—208° aus, der das Chrysyldiacetamid darstellt.

0,1934 gr gaben 0,5746 gr $CO_2$ u. 0,0950 $H_2O$
0,2330 gr gaben 8,6 ccm N bei 19° u. 744 mm.

| | Ber. aus $C_{22}H_{17}NO_2$ | | Gef. I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_{22}$ | 264 | 80,73 | 81,03 | — |
| $H_{17}$ | 17 | 5,20 | 5,46 | — |
| N | 14 | 4,28 | — | 4,18 |
| $O_2$ | 32 | 9,79 | — | — |
| | 327 | 100,00 | | |

Die zweifache Acetylirung ist, meines Wissens, bis jetzt nur sehr selten, z. B. beim p-Nitro-$\alpha$-Naphtylamin beobachtet worden, in welchem Falle die zweite Acetylgruppe jedoch nur durch Einschliessen im Rohr eingeführt wurde[4]).

## Substituirte Chrysylamine.

Mit Hülfe des Chrysylacetamids wurden durch Bromiren und Nitriren substituirte Chrysylamine darzustellen versucht.

### Bromchrysylacetamid

$C_{18} H_{10} Br N H C_2 H_3 O$.

Schüttelt man Chrysylacetamid kurze Zeit mit Bromwasser, so ballt es sich unter Gelbfärbung zusammen. Das Reactionsproduct löst sich gut in siedendem Eisessig und scheidet sich bei Abkühlung oder Wasserzusatz in anscheinend amorphen braunen Flocken ab. Es backt gegen 180°, ohne zu schmelzen, zu einer amorphen, zähen Masse zusammen und bläht sich oberhalb 215° unter Zersetzung auf.

Die Analysen ergaben ein Monobromchrysylacetamid.

0,2530 gr gaben 0,6150 $CO_2$ und 0,0894 $H_2O$
0,1987 gr gaben 5,35 ccm N bei 2,5° u. 764 mm.

---

[4]) Lellmann, Ber. 19, 807.

| Ber. für $C_{20}H_{14}NOBr$ | | | Gef. | I | II |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 240 | 65,94 | | 66,30 | — |
| $H_{14}$ | 14 | 3,85 | | 3,95 | — |
| N | 14 | 3,85 | | — | 3,35 |
| O | 16 | 4,40 | | — | — |
| Br | 80 | 21,96 | | — | — |
| | 364 | 100,00 | | | |

Da es mir nicht gelang, den Körper krystallisirt zu erhalten, so verzichtete ich auf seine weitere Bearbeitung.

**Dinitrochrysylacetamid**

$C_{18}H_9(NO_2)_2NHC_2H_3O$.

In eiskalter, rauchender Salpetersäure löst sich Chrysylacetamid mit tiefrother Farbe auf. Die Lösung scheidet beim Eingiessen in Eiswasser, je nach ihrer Concentration, gelbe bis chromrothe Flocken eines um 160° unter Verfärbung und Zersetzung schmelzenden Körpers ab, der vollständig in Aceton, unter Hinterlassung eines amorphen Rückstandes in fast allen Solventien, ausser Ligroïn, mit chromrother Farbe löslich ist und aus diesen Lösungen in amorphen Flocken wieder abgeschieden wird. Zufolge seiner grossen Neigung zum Verharzen erfordert er namentlich beim Trocknen viel Vorsicht.

Die analytischen Zahlen, deren Unschärfe wohl der Unkrystallisirbarkeit des Körpers beigemessen werden darf, ergeben trotzdem deutlich, dass ein Dinitrochrysylacetamid entstanden ist.

0,1593 gr gaben 0,3682 $CO_2$ u. 0,0600 $H_2O$

0,2115 gr gaben 20,4 ccm N bei 14° u. 772 mm.

| Ber. für $C_{20}H_{13}N_3O_5$ | | | Gef. | I | II |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 240 | 64,00 | | 63,03 | — |
| $H_{13}$ | 13 | 3,47 | | 4,18 | — |
| $N_3$ | 42 | 11,20 | | — | 11,65 |
| $O_5$ | 80 | 21,33 | | — | — |
| | 375 | 100,00 | | | |

**Dinitrochrysylaminchlorhydrat**

$C_{18}H_9(NO_2)_2NH_2HCl$.

Zur Verseifung wurde der Körper mit concentr. Salzsäure im Rohre bei 120° behandelt. Es resultirte eine schwarze, glasige Masse, welche nach dem Waschen und Pulvern gegen Wärme und Lösungsmittel sich der Acetylverbindung so ähnlich verhielt, dass diese unverändert geblieben schien, wenn sie nicht am Kupferdraht deutliche Halogenreaction gezeigt hätte.

Die Analysen der als Dinitrochrysylaminchlorhydrat anzusprechenden Verbindung ergaben:

0,2494 gr gaben 0,5327 gr $CO_2$ u. 0,0710 gr $H_2O$
0,2245 gr gaben 0,4820 gr $CO_2$ u. 0,0630 gr $H_2O$.

| Ber. aus $C_{18}H_{12}N_3O_4Cl$ | | | Gef. | I | II |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | 216 | 58,46 | | 58,25 | 58,56 |
| $H_{12}$ | 12 | 3,25 | | 3,16 | 3,12 |
| $N_3$ | 42 | 11,37 | | — | — |
| $O_4$ | 64 | 17,31 | | — | — |
| Cl | 35,5 | 9,61 | | — | — |
| | 369,5 | 100,00 | | | |

Auch das Chlorhydrat konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Platinchlorid giebt es keine Doppelverbindung.

In der Absicht, zu einem Mononitrochrysylamin zu gelangen, wurde statt rauchender Salpetersäure solche vom V.-G. 1,25 angewandt, wie sie zur Darstellung von Mononitrochrysen dient. Unter Entwicklung nitroser Dämpfe verwandelte sich beim Erwärmen das Chrysylacetamid in einen prächtig rothen Körper, welcher sich gut in siedendem Amylalkohol oder Eisessig, weniger in Alkohol, mit rother Farbe löst und beim Erkalten in dicht verwachsenen Nadeln krystallisirt, die beim Trocknen etwas heller werden. Die Analysen ergaben jedoch, dass die entstandene Verbindung jedenfalls nur ein Stickstoffatom im Molekül enthält, und die Reduction mit Zinn und Salzsäure, wie mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, wonach das Chlor- resp. Jodhydrat einer Base entsteht, beweist, dass der Stickstoff als Nitrogruppe vorhanden ist.

Die analytischen Ergebnisse der wiederholt dargestellten und mehrfach aus Eisessig und Amylalkohol krystallisirten Substanz waren folgende:

0,2373 gr 0,0775 $H_2O$
0,2224 gr 11,05 ccm N bei 12° u. 768,5 mm
0,2320 gr 0,6135 $CO_2$ u. 0,0764 $H_2O$
0,2230 gr 12 ccm N bei 18,5° u. 757 mm
0,2276 gr 0,5981 $CO_2$ u. 0,0715 $H_2O$
0,2265 gr 11,2 N bei 16° u. 765 mm.

| Ber. f. $C_{18}H_9O_2NO_3$. | | | Gef. I | II | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | 216 | 71,29 | — | — | 72,12 | — | 71,67 | — |
| $H_9$ | 9 | 2,97 | 3,63 | — | 3,65 | — | 3,49 | — |
| N | 14 | 4,63 | — | 5,98 | — | 6,47 | — | 5,84 |
| $O_4$ | 64 | 21,11 | — | — | — | — | — | — |
| | 303 | 100,00 | | | | | | |

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 252°, während ein schon ca. 10° unterhalb beginnendes Sintern die Anwesenheit von Verunreinigungen vermuthen lässt. Den Schmelzpunkt des nach Bamberger und Burgdorf gewonnenen[5]) Nitrochrysochinons fand ich bei 252° übereinstimmend mit dem vorhergehenden. Die weitere Vergleichung beider Substanzen ergab, dass sie in genau gleicher Weise von rauchender Schwefelsäure mit violettrother Farbe, die bald in Braun übergeht, aufgenommen werden. Der für das Nitrochinon etwas zu hohe Stickstoffbefund dürfte vielleicht von geringen Beimengungen höher nitrirter Producte herrühren, die in Folge gleicher Löslichkeitsverhältnisse durch Krystallisation schwer zu trennen sind.

Die Salpetersäure wirkt also in diesem Falle nach Eliminirung der acetylirten Amidogruppe zugleich oxydirend und nitrirend. Dass thatsächlich die Reaction in diesem Sinne verläuft, wird ferner dadurch bewiesen, dass durch Behandlung des Chrysyldiacetamids genau derselbe Körper gebildet wird.

---

[5]) Bamberger u. Burgdorf, Ber. 23, 2444.

**Amidochrysochinon $C_{18} H_9 O_2 NH_2$**
**und Amidochrysohydrochinon $C_{18} H_9 (OH)_2 NH_2$.**

Reductionsversuche mussten demnach das vermeintliche Nitrochinon in ein Amidochinon oder Amidohydrochinon überführen, welche Speculation durch die Thatsachen bestätigt wurde.

Aus der Reduction des mit rothem Phosphor gemengten fraglichen Körpers durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (V. G. 1,7) resultirte ein in überschüssiger Säure wie in Alkohol leicht lösliches Jodhydrat, welches sich beim Abdunsten der Lösung als schwach gelbes Krystallpulver abschied und beim Stehen an der Luft, schneller beim Trocknen in der Wärme, dunkelbraun wurde. So verändert, liefert es tief rothviolette alkoholische Lösungen, wie sie auch bei Luftzutritt aus den schwach gelblich gefärbten des ursprünglichen Jodhydrats sich bilden. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die gefärbten Lösungen entfärben sich dieselben bis zu einem gewissen Grade, um an der Luft schnell wieder dunkel zu werden. Die Deutung dieser Erscheinungen liegt auf der Hand: das Nitrochinon wird zu Amidohydrochinonjodhydrat verwandelt, welches durch den Sauerstoff der Luft leicht in Amidochinonjodhydrat übergeht, nach den Gleichungen:

$$C_{18} H_9 O_2 NO_2 + NH_2 = C_{18} H_9 (OH)_2 NH_2 + 2 H_2 O$$
$$C_{18} H_9 (OH)_2 NH_2 + O = C_{18} H_9 O_2 NH_2 + H_2 O.$$

Der Uebergang von Amidohydrochinon in Amidochinon lässt sich analytisch in Folge der minimalen

Aenderung der procentischen Zusammensetzung nicht verfolgen, dürfte jedoch durch die Farbänderung hinreichend bewiesen sein. Da das Jodhydrat sehr schwer von anhängender Jodwasserstoffsäure zu reinigen war, so wurde es durch Digestion mit Silberchlorid in das Chlorhydrat übergeführt, welches genau die gleichen Eigenschaften zeigte. Mit Platinchlorid lieferte es ein schwarzes Chloroplatinat, welches mit wenig Alkohol und Wasser gewaschen wurde.

0,0710 gr gaben 0,0145 gr Pt = 20,42 %.
Ber. aus 2 $C_{18} H_9 O_2 NH_3 Cl$, $Pt Cl_4$ : Pt = 20,48 %.

Reducirt man das Nitrochrysochinon in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure, so färbt sich die Lösung erst tiefdunkel, indem sich, wie aus Obengesagtem hervorgeht, das Amidochinonsalz bildet, welches nach Entfärbung der Flüssigkeit zum Hydrochinonderivat geworden ist.

## Schwefelhaltige Chrysylaminderivate.

### Chrysylsenföl.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf Chrysylamin, selbst beim Erhitzen im Rohr, lediglich als Lösungsmittel, eine Methode, um schöne grosse Krystalle des Amins zu erhalten. Auch ein Zusatz von festem Alkalihydrat ist nicht im Stande, eine Reaction einzuleiten.

Kocht man jedoch das Amin mit einem beliebigen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Kaliumhydrat und soviel Alkohol, als zur Lösung des

letzteren erforderlich ist[6]), am Rückflusskühler, so zeigt eine schwache Schwefelwasserstoffentwicklung das Eintreten einer Reaction, welche ohne Entbindung von Schwefelwasserstoff auch bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Durchschütteln des Gemisches erfolgt.

Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs resultirt ein grünlich grau gefärbtes Product, welchem durch warmes Wasser xanthogensaures und Schwefelkalium, durch kochenden Eisessig ein Körper entzogen wird, der nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 176° zeigte und durch die Analyse als Chrysylsenföl $C_{18}H_{11}NCS$ gekennzeichnet wurde.

0,1862 gr gaben 0,5515 $CO_2$ und 0,0737 $H_2O$
0,2204 gr gaben 9,5 ccm N bei 16,5° und 758 mm.
0,1755 gr gaben 0,1396 $BaSO_4$[7]).

| | Berechnet aus $C_{19}H_{11}NS$ | | Gefunden I | II | III |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{19}$ | 228 | 80,00 | 80,78 | — | — |
| $H_{11}$ | 11 | 3,86 | 4,39 | — | — |
| N | 14 | 4,91 | — | 5,02 | — |
| S | 32 | 11,23 | — | — | 10,93 |
| | 285 | 100,00. | | | |

Das Chrysylsenföl ist ein in Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff gut, in Alkohol und Aether wenig,

[6]) Vgl. Eisenberg, Ber. 15, 1012. Hofmann, Ber. 18, 1827.

[7]) Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach der bequemen Gabriel'schen Methode im doppelten Platintiegel mit einer Mischung von Soda und Kaliumchlorat (4 : 1) ausgeführt.

in Ligroïn kaum löslicher, in feinen Nadeln krystallisirender Körper von hellgrünlicher, zuweilen bräunlicher Farbe.

Der in Eisessig unlösliche Rückstand des Reactionsproducts ist ein graues Pulver, welches in sämmtlichen, selbst hochsiedenden organischen Solventien, wie Xylol, Cumol, fast völlig unlöslich, in heissem Nitrobenzol jedoch unter momentaner, schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung fast unbegrenzt löslich ist. Sehr concentrirte Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer zähen amorphen Masse, minder gehaltreiche liefern jedoch einen braunen, dicken Krystallbrei, dem man am besten durch Aufstreichen auf Thon die Mutterlauge entzieht. Man erhält so ein grünliches Pulver vom Schmelzpunkt 225°, welches vermöge seiner Bildungsweise, wie in Folge seiner Schwerlöslichkeit als Dichrysylthioharnstoff anzusprechen wäre; doch gaben die Analysen in Folge eines nicht zu entfernenden Aschengehalts keine stimmenden Zahlen. Ein Verseifungsversuch mit conc. Salzsäure im Einschlussrohr führte nicht zum Ziel: der Körper blieb unverändert.

Versuche, einen Dichrysylthioharnstoff durch Kochen der Cumollösungen moleculärer Mengen von Chrysylamin und Chrysylsenföl zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl: nach längerem Stehen schieden sich nur Senfölkrystalle ab.

Auch Zusammenschmelzen beider Componenten während 6 Stunden ergab kein fassbares Product.

## Chrysylsubstituirte Thioharnstoffe.

Durch Einwirkung von Ammoniak und substituirten Ammoniaken auf Chrysylsenföl war die Bildung von substituirten Thioharnstoffen zu erwarten. Dahingehende Versuche wurden in der Weise angestellt, dass Benzollösungen des Senföls mit den betreffenden Aminen behandelt wurden.

Den ersten Repräsentanten dieser Derivate, den

**Monochrysylthioharnstoff**

$$C_{18}H_{11}\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}>CS$$

erhält man durch Einleiten von Ammoniak in eine kalt gesättigte benzolische Lösung des Chrysylsenföls. Es scheiden sich alsbald fast weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 238° ab, die in Benzol und den übrigen Solventien äusserst schwer löslich sind, von siedendem Nitrobenzol jedoch unter Ammoniakentwicklung aufgenommen werden, indem Senföl zurückgebildet wird, welches durch den Schmelzpunkt nachgewiesen wurde. Auch beim Schmelzen erleidet der Körper die gleiche Zersetzung.

Die Analysen ergaben die merkwürdige Thatsache, dass der Thioharnstoff ein Molekül Benzol enthält, welches weder im Vacuum noch im Wasserbade verloren geht.

0,1939 gr gaben 0,5620 $CO_2$ und 0,0968 $H_2O$.

0,2238 gr gaben 0,6500 $CO_2$ und 0,1130 $H_2O$.

0,2418 gr gaben 16,25 ccm N bei 14° und 762 mm.

0,1974 gr gaben 13,0 ccm N bei 11,5° und 766 mm.

0,2020 gr gaben 13,2 ccm N bei 15° und 757 mm.

0,1995 gr gaben 0,1246 $BaSO_4$.

0,1978 gr gaben 0,1170 $BaSO_4$.

Berechnet aus

| | $C_{19}H_{14}N_2S$ | | | $C_{25}H_{20}N_2S$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{19}$ | 228 | 75,50 | $C_{25}$ | 300 | 78,95 |
| $H_{14}$ | 14 | 4,64 | $H_{20}$ | 20 | 5,26 |
| $N_2$ | 28 | 9,27 | $N_2$ | 28 | 7,37 |
| S | 32 | 10,59 | S | 32 | 8,42 |
| | 302 | 100,00 | | 380 | 100,00. |

Gefunden

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 79,05 | 79,19 | — | — | — | — | — |
| 5,55 | 5,61 | — | — | — | — | — |
| — | — | 7,95 | 7,92 | 7,65 | — | — |
| — | — | — | — | — | 8,58 | 8,13 |

Als Gegenversuch für vorstehendes Analysenergebniss wurde in einem mit Gaszuleitungsrohr gewogenen Gefäss eine gewogene Menge Senföl in Benzol gelöst, längere Zeit Ammoniak eingeleitet und dann das überschüssige Benzol durch einen warmen Luftstrom abgeblasen, wobei sich jedoch herausstellte, dass in diesem Falle der Chrysylthioharnstoff wesentlich ohne Benzol zurückbleibt:

0,4301 gr Senföl ergaben 0,4640 gr Thioharnstoff, die Gewichtszunahme beträgt also 7,88 %,

die Addition von Ammoniak verlangt 5,97 %,
diejenige von Ammoniak und Benzol 33,33 %.

Angesichts dieser bemerkenswerthen Thatsache sind folgende Fragen von Interesse:

1. Welcher Körper entsteht bei der Anwendung einer Toluollösung des Senföls, statt einer benzolischen?
2. Geben andere Senföle in benzolischer Lösung gleichfalls benzolhaltige Thioharnstoffe?
3. Liefert Methylamin mit einer benzolischen Senföllösung ebenfalls einen benzolhaltigen Thioharnstoff?

ad 1. Aus einer Toluollösung des Senföls scheiden sich, genau wie aus der benzolischen, weisse Krystalle aus, die den gleichen Schmelzpunkt 238° haben. Die Analyse ergiebt jedoch, dass diese den einfachen Monochrysylthioharnstoff vorstellen:

0,2065 gr gaben 0,5732 $CO_2$ und 0,0933 $H_2O$
0,2385 gr gaben 18,95 ccm N bei 19° und 766 mm.

| | Ber. aus $C_{19}H_{14}N_2S$ | | Gef. I | II |
|---|---|---|---|---|
| $C_{19}$ | 228 | 75,50 | 75,70 | — |
| $H_{14}$ | 14 | 4,64 | 5,02 | — |
| $N_2$ | 28 | 9,27 | — | 9,25 |
| S | 32 | 10,59 | — | — |
| | 302 | 100,00 | | |

Auch Triphenylmethan verbindet sich mit Benzol, nicht aber mit Toluol.

ad 2. Zur Beantwortung der zweiten Frage wurde in eine Mischung von Benzol und Phenylsenföl

Ammoniak geleitet. Sowohl die Schmelzpunkts-, wie eine Stickstoffbestimmung ergaben, dass sich der Phenylthioharnstoff ohne Benzol gebildet habe.

ad 3. Leitet man Methylamin in eine benzolische Senföllösung, so scheiden sich in derselben Weise, wie bei Anwendung von Ammoniak, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 231° ab, deren Analyse ergab, dass sich der

**Methylchrysylthioharnstoff** $\begin{matrix} C_{18}H_{11}NH \\ CH_3 \quad NH \end{matrix}\!\!>\!\!CS$

ohne Benzol gebildet habe. Aeusseres und Lösungsverhältnisse sind denen des Monochrysylthioharnstoffs vollkommen analog.

0,2020 gr gaben 15,3 ccm N bei 16° und 754 mm.

| Ber. aus $C_{20}H_{16}N_2S + C_6H_6$ | | | Ber. aus $C_{20}H_{16}N_2S$ | | | Gef. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 312 | 79,20 | $C_{20}$ | 240 | 75,95 | — |
| $H_{26}$ | 22 | 5,57 | $H_{16}$ | 16 | 5,07 | — |
| $N_2$ | 28 | 7,11 | $N_2$ | 28 | 8,86 | 8,80 |
| S | 32 | 8,12 | S | 32 | 10,12 | — |
| | 394 | 100,00 | | 316 | 100,00 | |

Nach vorstehenden Versuchen scheint also der Monochrysylthioharnstoff sowohl in der Reihe der chrysylsubstituirten, wie der monosubstituirten Thioharnstoffe allein die Fähigkeit zu besitzen, sich mit Benzol, aber auch nur mit diesem, zu verbinden.

Wie der Methylchrysylthioharnstoff, würden sich mit anderen Aminen weitere gemischte Thioharnstoffe ergeben, von denen ich jedoch nur den

**Phenylchrysylthioharnstoff** $\begin{matrix} C_{18}H_{11}NH \\ C_6H_5NH \end{matrix} > CS$

dargestellt habe.

Man erhält ihn, wenn man in die benzolische Lösung des Chrysylamins oder -senföls die berechnete Menge Phenylsenföl resp. Anilin giebt.

Nach 1—3tägigem Stehen haben sich gelblich-weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 186° ausgeschieden, welche sogleich rein sind und dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die vorstehenden Thioharnstoffe besitzen.

Die Analyse ergab aus 0,1980 gr 0,5760 $CO_2$ und 0,0883 $H_2O$.

| | Ber. für $C_{25}H_{18}N_2S$ | | Gef. |
|---|---|---|---|
| $C_{25}$ | 300 | 79,37 | 79,34 |
| $H_{18}$ | 18 | 4,76 | 4,95 |
| $N_2$ | 28 | 7,40 | — |
| S | 32 | 8,47 | — |
| | 378 | 100,00 | |

Man erhält diesen Harnstoff jedoch nur, wenn man das Chrysylamin oder -senföl in Benzollösung anwendet. Löst man jedoch Chrysylamin in Phenylsenföl und kocht, so setzen sich an den kälteren Gefässwandungen rein weisse Krystalle ab, deren Reactionen und Schmelzpunkt sie als Diphenylthioharnstoff zu erkennen geben. Nach dem Erkalten findet sich am Boden eine Krystallmasse, welche nach Entfernung des anhängenden Phenylsenföls durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol oder

Schwefelkohlenstoff sich mit dem Chrysylsenföl identisch erweist.

Die Reaction hat also im Sinne folgender Gleichungen stattgefunden:

$C_{18} H_{11} NH_2 + C_6 H_5 NCS = C_{18} H_{11} NCS + C_6 H_5 NH_2$
$C_6 H_5 NH_2 + C_6 H_5 NCS = (C_6 H_5 NH)_2 CS.$

Sie erklärt sich aber nicht sowohl aus einer Neigung des Chrysyls zur Senfölbildung, als vielmehr einer solchen des Phenyls zur Bildung von Thiocarbanilid.

Kocht man nämlich eine Lösung von Chrysylsenföl in wenig Anilin, so scheiden sich nach kurzem Stehen gelbliche Krystalle von Chrysylamin ab, die durch den Schmelzpunkt charakterisirt werden, während in der Flüssigkeit sich wieder Thiocarbanilid vorfindet. Hier verläuft also die Reaction in folgender Weise:

$C_{18} H_{11} NCS + C_6 H_5 NH_2 = C_{18} H_{11} NH_2 + C_6 H_5 NCS$
$C_6 H_5 NCS + C_6 H_5 NH_2 = (C_6 H_5 NH)_2 CS.$

Vorstehende Untersuchungen wurden in den Winter-Semestern 1889/90 und 1890/91 im I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin ausgeführt. An dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh.-Rath Professor Dr. A. W. von Hofmann, für die grosse Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir unausgesetzt mit Rath und That zur Seite stand, meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich Herrn Prof. Dr. Gabriel für die mannigfachen, mir ertheilten werthvollen Rathschläge besonders verpflichtet.

# Thesen.

I.

Die Gymnasialbildung ist für das Studium der Naturwissenschaften wünschenswerth.

II.

Der elektrolytische Vorgang findet in der Dissociationshypothese eine befriedigende Erklärung.

III.

Die Isomorphie ist kein sicheres Mittel zur Atomgewichtsbestimmung.

# Vita.

Natus sum Ricardus Abegg Gedanensis a. d. V. Id. Jan. anno h. s. LXIX patre Guilelmo, matre Margarete e gente Friedenthal. Fidei addictus sum evangelicae.

Berolinum cum parentibus transgressus primordiis litterarum usque ad quintum ordinem in privata quadam schola imbutus inter discipulos gymnasii Guilelmi receptus sum, quod cum septem per annos frequentassem, maturitatis testimonium adeptus reliqui.

Deinde septem semestria in universitatibus Tubingae, Chiloniae, Berolini versatus studiis me dedidi cum aliis tum chemicis, physicis, philosophicis scholasque adii virorum doctissimorum: v. Bezold, Biedermann, du Bois-Reymond, Foerster, Freund, Friedheim, Gabriel, v. Hofmann, Karsten, Kundt, Ladenburg, Lellmann, Meyer, v. Quenstedt, Rammelsberg, Reissert, Seubert, Tiemann, Zeller.

Quibus praeceptoribus ornatissimis gratias ago quam maximas cum omnibus, tum viro spectatissimo A. W. v. Hofmann, qui dum in laboratorio exercitationibus chemicis interfuissem, consilio ac benevolentia me adiuvare non desiit.